

明 細 書

バイオマス樹脂組成物、その製造方法および 該バイオマス樹脂組成物からなる成形材料

技術分野

本発明は、バイオマス樹脂組成物およびその製造方法に関する。また、本発明は、該バイオマス樹脂組成物からなるバイオマス由来硬化性樹脂組成物、熱硬化性バイオマス樹脂成形材料および熱硬化性バイオマス樹脂成形体に関する。本発明のバイオマス由来硬化性樹脂組成物は、融点が低く、成形性が良好であり、得られる成形体の可撓性、衝撃強さや、耐水性などの面においてもすぐれており、とくに各種の有機質または無機質の基材のバインダー（結合剤）や含浸用ワニス、成形材料用樹脂として好適である。

背景技術

フェノール樹脂は安価であり、さらに成形性、機械的特性、耐熱性、電気絶縁性、耐化学薬品性などに優れる特性を有することから、各種成形材料、電気部品、機械部品、積層材料、塗料、研磨材、摩擦材などの樹脂として産業上広い分野で用いられている。

フェノール樹脂は、通常、フェノール類とホルムアルデヒド類を酸性またはアルカリ性触媒の存在下で加熱反応させることにより製造される。硬化には通常、ノボラックタイプの場合にはヘキサメチレンテトラミンが併用され、加熱により不溶、不融の硬化樹脂が得られる。レゾールタイプの場合には自己硬化性があるので、通常硬化剤なしで加熱などにより硬化する。ホルムアルデヒド類の代わりに、木粉をフェノール類と反応させることにより、ノボラック型フェノール樹脂と同様に、ヘキサメチレンテトラミンなどにより硬化することのできる樹脂が得られることが知られている。この樹脂の製造には、豊富に存在する木質廃材を使用し、ホルムアルデヒド類を使用する必要がないとともに、フェノールの使用量も大幅に低減することができるので、環境および資源両面において、大いに意義

がある。その反応方法として、無触媒高温法（たとえば、特開昭61-261358号公報、特開平3-59035号公報および特開平3-126728号公報参照）および酸触媒法（たとえば、特公昭61-2697号公報および特願平2-175578号公報参照）が報告されている。

無触媒高温法は、耐圧反応装置の使用など設備面で不利であるとともに、反応中に木材の熱分解が起こりやすいために生成物の樹脂収率が低く、樹脂原料としての反応性も低かった。一方、酸触媒法においては、触媒の作用による木材の加溶媒分解および木質成分とフェノール類との反応が主に起こり、フェノール核の導入により高い反応性をもつ樹脂生成物が得られる。したがって、酸触媒法に関しては、多くの研究がなされてきた。

しかしながら、木材とフェノール類との化学反応（木材のフェノール化）により得られた樹脂組成物は、未反応の過剰なフェノール類を除去したのちの融点が通常120～150℃と高く、使用性、成形加工性の面において、従来のノボラック樹脂（融点60～110℃）に比べて著しく劣っていた。また、このように融点が120℃以上の木材樹脂は、融点が通常の硬化剤（ヘキサメチレンテトラミン）による架橋反応温度に近いので、成形加工の際、樹脂が充分流れる前に架橋反応が起こりはじめるため、硬化反応が不均一となるとともに、成形物内部に空洞、気泡などの欠陥が存在することになる。その結果、得られた成形物の力学的強度、耐アセトン性などにおいて、市販のノボラック樹脂より劣るものであった。さらに、木材樹脂の融点が高いため、樹脂の製造においても、精製、移送、排出、設備のメンテナンスなどの工程に困難をもたらすことになる。

さらに、木材などのバイオマス固有の親水性の影響で、得られる木材樹脂およびその硬化生成物は吸水性が強く、成形材料などの製品の耐水性が劣っている。また、従来の合成系フェノール／ホルムアルデヒド樹脂より、フェノール／木材樹脂から製造される成形物などの製品は脆性が大きく、可撓性、衝撃強さは低かった。

木材樹脂の融点を下げるために、木材のフェノール化反応後、反応生成物中に残存する未反応フェノールを一部可塑剤として樹脂中に残す方法が提案されている（たとえば、特願平3-328078号公報参照）。この方法により、軟化点

が低くなり、成形材料用樹脂としての性能がある程度向上するが、未反応フェノールの影響でゲルタイムが速く、成形性に対する向上効果は限られている。さらに、樹脂中に大量に存在する未反応フェノールの存在は、作業員の健康および環境への悪影響という点からも好ましくない。

さらに、特開平6-192357号公報には、木材とフェノールとの反応に、木材の50倍という大過剰のフェノールを存在させることにより、木材樹脂の融点を低下させる方法が開示されている。この方法では、木材樹脂の融点を100℃以下に下げることが可能であるが、反応に大過剰量のフェノールを使用しているので、反応物総量に対して製品である木材樹脂の収率が低く、反応設備の効率がわるい。また、反応後、多量の未反応フェノールを除去するために多大な時間とエネルギーを要するため、木材樹脂は高コストとなり、実用性が低い。また、以上の方法は樹脂の融点を下げることには一定の効果があるが、木材樹脂の耐水性、可撓性を改善することはできなかった。

したがって、これまでの木材樹脂は製造が困難であるとともに、融点が高い、または、成形加工性、物性が不十分であるといった問題を有し、実用的なものではなかった。

本発明は、融点を自由に制御することができ、流動性、加工性および硬化反応後の物性に優れ、さらに製造方法が簡便なバイオマス樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、バイオマス樹脂組成物からなる硬化性バイオマス樹脂組成物、結合剤、熱硬化性バイオマス樹脂成形材料、ならびに結合剤または熱硬化性バイオマス樹脂成形材料からなる成形体を提供することを目的とする。

発明の開示

前記課題を解決するために、木材などのバイオマス物質原料とフェノールとの反応生成物の化学構造の特徴を検討し、従来のフェノール／ホルムアルデヒド樹脂の化学構造と比較した。その結果、従来のノボラック型のフェノール／ホルムアルデヒド樹脂が主にリニア状の分子構造であるのに対し、フェノール／バイオマス樹脂は分岐状の分子構造を有していることがわかった。これは、バイオマス

物質はフェノールとの反応性が高く、反応サイドも多いため、反応の際、バイオマス物質がフェノールにより加溶媒分解されたのち、さらにフェノールまたは別のバイオマス物質成分と反応して、分岐構造となっているからである。とくに、バイオマス物質と結合するフェノール量が多くなると、このような分岐構造がさらに複雑になり、フェノール／バイオマス樹脂の熱流動性はさらに低下するとともに、分子構造に柔軟性が欠けることになる。また、従来のフェノール／ホルムアルデヒド樹脂には、2核体、3核体などの分子量が低く融点の低い成分が多量に含まれているのに対し、フェノール／バイオマス樹脂には、このような低分子成分がほとんど含まれていなかった（図1参照）。また、バイオマス物質の構成成分である炭水化物は水酸基を多く含有し、親水性の強い物質であり、その影響で得られたバイオマス樹脂も吸水しやすく、耐水性が不十分である。このようなフェノール／バイオマス樹脂の組成および構造上の特徴により、フェノール／バイオマス樹脂は、従来のフェノール／ホルムアルデヒド樹脂に比べて低い平均分子量を有するにもかかわらず、著しく高い融点を有する（表1参照）とともに、物性面においても従来フェノール樹脂より劣る。以上のように、フェノール／バイオマス樹脂の化学構造および組成に関して鋭意研究した結果、フェノール／バイオマス樹脂にフェノール以外の融点が100℃以下の反応性物質、とくに柔軟性および疎水性の性質を付与できる油類物質を添加すること、さらにバイオマス物質をフェノール化するフェノール／バイオマス樹脂製造の工程に、これらの反応性物質または反応性物質前駆体を共存させることにより目的を達成し、本発明にいたったものである。

すなわち、本発明は、フェノール化バイオマス物質および融点が100℃以下の反応性物質からなるバイオマス樹脂組成物に関する。

前記バイオマス樹脂組成物は、バイオマス物質と、フェノールと、融点が100℃以下の反応性物質とを、酸触媒の存在下で反応させることにより得られる生成物を含むことが好ましい。

反応性物質は、フェノール類、フェノール誘導体およびフェノール類とアルデヒドとの縮合物からなる群から選択される1種以上の化合物であることが好ましい。

反応性物質は、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ベンジルフェノールまたはベンジルフェニルエーテルであることが、安価で入手しやすいために好ましい。

反応性物質は、不飽和結合を有する脂肪族鎖を含有するオイルであることが、耐水性および可撓性を向上する効果が大きいので、好ましい。

反応性物質は、乾性油であることが、入手しやすいため好ましい。

さらに、乾性油は桐油、アマニ油、カシュー油からなる群から選択される1種以上の物質であることが、より耐水性の向上効果が大きいので、好ましい。

バイオマス物質はリグノセルロース物質であることが、安価であるとともに、得られた樹脂組成物の物性においても優れているので、好ましい。

反応性物質の配合量が、バイオマス樹脂組成物全体に対して3～50重量%であることが好ましい。

また、本発明は、酸触媒の存在下、バイオマス物質を、フェノール類でフェノール化させることによりフェノール化バイオマス物質を製造する工程において、反応性物質または反応性物質前駆体を反応系内に添加する前記のバイオマス樹脂組成物の製造方法に関する。

前記製造方法において、反応性物質前駆体は、ベンジルアルコールであることが好ましい。

前記製造方法において、反応性物質の配合量が、バイオマス樹脂組成物全体に対して3～50重量%であることが好ましい。

また、前記製造方法において、酸触媒の存在下、バイオマス物質、反応性物質およびフェノール類を反応させたのちに、アルデヒドまたはアルデヒド誘導体と反応させることができる。

本発明は、ヘキサメチレンテトラミン、エポキシ樹脂、フェノールレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド酸および多価イソシアネートからなる群から選択される1種以上の物質、ならびに前記のバイオマス樹脂組成物からなる硬化性バイオマス樹脂組成物に関する。

本発明は、前記の硬化性バイオマス樹脂組成物からなる結合剤に関する。

また、本発明は、前記の硬化性バイオマス樹脂組成物からなる熱硬化性バイオ

マス樹脂成形材料に関する。

さらに、本発明は、前記の結合剤または熱硬化性バイオマス樹脂成形材料からなる成形体に関する。

表 1

樹 脂	融点 (℃)	数平均分 子量 (Mn)	重量平均分 子量 (Mw)	遊離フェ ノール (%)
フェノール／ホルムアルデヒド樹脂	85	962	3088	0.1
フェノール／バイオマス樹脂 (フェノール化木材樹脂)	126	799	1755	3.2

図面の簡単な説明

図1は、従来のフェノール／ホルムアルデヒド樹脂とフェノール／バイオマス樹脂との分子量分布の比較を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、フェノール化バイオマス物質および反応性物質を含有するバイオマス樹脂組成物、ならびにその製造方法に関する。

本発明において、フェノール化バイオマス物質とは、バイオマス物質とフェノール類とを化学反応させて得られる生成物であり、バイオマス物質自体の分解物、またはバイオマス物質由来成分とフェノール類との結合体などを含む。

本発明で使用することのできるバイオマス物質としては、とくに限定されるものではないが、たとえば、樹木、竹、ケナフ、バガス、稲わらなどのリグノセルロース物質およびこれらに由来する木材繊維、木材チップ、単板くず、パルプ類、古紙などの紙；米、小麦、トウモロコシなどの穀類、ジャガイモ、サツマイモなどの芋類またはこれらの加工製品としてのデンプン；ショ糖、ブドウ糖などの糖類などがあげられる。これらの中では、原料の豊富さ、原料品質の安定性および生成樹脂の物性の面から、木材を主とするリグノセルロース物質がより好ましい。バイオマス物質の形状はとくに限定されるものではないが、作業性および処理速度の面から適宜粉碎されたものが好ましい。

本発明で使用する事のできるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ハイドロキノン、レゾルシノール、アルキルレゾルシノールなどのフェノール性水酸基を有する化合物があげられる。これらは、1種で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中では、コストおよび反応性の面でフェノールが好ましい。

バイオマス物質のフェノール化反応は、バイオマス物質の主要構成成分である炭水化物、リグニンなどの分子内結合が種々な度合で開裂し、その生成物に、さらにフェノール類の導入が行なわれるものである。この結果得られる生成物は熱可塑性を有し、高い反応性を示す。バイオマス物質のフェノール化反応は、触媒なしで、単にバイオマス物質とフェノール類とを加熱することによっても進行するが、この場合には、200～250℃といったかなり高い温度が必要となる。また、このような高温条件では、フェノール化反応と同時にバイオマス物質の熱分解も激しく起こるので、フェノール化バイオマス物質の収率が低く、生成物の反応性も低い。バイオマス物質のフェノール化反応をより容易かつ選択的に起こさせるためには、硫酸、塩酸、リン酸などの鉱酸、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸などの有機酸、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素などのルイス酸などの酸の存在下で反応させることが好ましい。酸の存在下でのフェノール化反応は、100～180℃の温度で行なうことが好ましい。100℃未満では、フェノール化反応に長時間を要し、実用的ではない。180℃をこえると、バイオマス物質の高温熱分解反応が激しくなり、反応生成物の反応性が低下するとともに、収率が低下する傾向がある。

バイオマス物質のフェノール化反応において、フェノール類は、バイオマス物質に対して、重量比で好ましくは0.5～10倍、より好ましくは1～5倍、さらに好ましくは1.5～4倍用いられる。0.5倍未満では、バイオマス物質を十分にフェノール化させることができず、熱可塑性と反応性が不十分になる傾向がある。10倍をこえると、反応には問題がないが、生成するフェノール化バイオマス物質の収率が低くなるので作業効率上好ましくない。

バイオマス物質のフェノール化反応を酸触媒の存在下で行なう場合、酸触媒は、バイオマス物質100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部、より好

ましくは0.2～10重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部用いられる。酸触媒量が0.1重量部未満では、十分な触媒効果が得られず、反応生成物の熱可塑性と反応性が不十分となる傾向がある。20重量部をこえると、バイオマス物質の高分子化、架橋反応が起こり、熱流動性が低下する傾向がある。

バイオマス物質のフェノール化反応の反応時間は、とくに限定されるものではないが、要求されるバイオマス物質の反応率、フェノール化バイオマス物質の流動性および反応性に応じて、10～300分の範囲で行なえばよい。

バイオマス物質のフェノール化反応においては、必ずしもバイオマス物質を100%反応させる必要はなく、未反応のバイオマス物質が、未反応残渣としてバイオマス樹脂組成物中に残留していてもよい。未反応残渣の量は、反応後、得られたバイオマス樹脂組成物をメタノールに溶解し、ろ過により不溶解分を分離したのち、乾燥、秤量することにより測定される。この未反応残渣は、通常、バイオマス樹脂組成物から分離する必要がなく、充填材として使用してよい。しかし、反応生成物中の樹脂率を高めるとともに、バイオマス樹脂組成物の流動性を高めるために、フェノール化反応は、バイオマス樹脂組成物中の未反応残渣量が、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下になるまで行なわれる。

本発明において、バイオマス樹脂組成物に含有される反応性物質は、バイオマス樹脂組成物の製造過程中またはバイオマス樹脂組成物の硬化反応の際に、バイオマス物質、フェノール化バイオマス物質、フェノールなどの樹脂組成物中の成分またはバイオマス樹脂組成物を硬化させるために添加される硬化剤と反応し、高分子のネットワークに取り込まれる。反応性物質は、融点が100℃以下のフェノール以外の物質であることが好ましい。融点が100℃をこえるものを使用すると、バイオマス樹脂組成物の融点が高く、成形性が不十分となり、物性も低下する傾向がある。また、反応性物質としてフェノールを使用すると、バイオマス樹脂組成物をヘキサメチレンテトラミンを用いて硬化させる際、酸性であるフェノールは硬化剤であるヘキサメチレンテトラミンの分解反応を促進し、バイオマス樹脂組成物全体の硬化反応速度を高めるため、バイオマス樹脂組成物の成形性が低下する。さらに、樹脂中に多量のフェノールが存在すると作業環境に悪影

響をもたらすことから、フェノールの使用は好ましくない。融点が100℃以下で、かつ反応能を有するフェノール以外の反応性物質としては、とくに限定されるものではないが、バイオマス樹脂組成物の製造方法および硬化方法を考慮すると、フェノール性水酸基を有する化合物またはその誘導体、脂肪族不飽和結合を有する油状物質などを用いることができる。たとえば、o-tert-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、m-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、3,5-ジ-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、2-ベンジルフェノール、4-ベンジルフェノール、o-フェニルフェノール、3-メトキシフェノールなどの置換フェノール類；ベンジルフェニルエーテル、ジフェニルエーテルなどのフェノール誘導体；フェノール類とホルムアルデヒド類との酸性またはアルカリ性条件下での反応で得られる融点が100℃以下の縮合物；1個または2個以上のエポキシ基を有する融点が100℃以下の化合物；桐油、アマニ油、カシュー、ダイズ油、ナタネ油、脱水ヒマシ油などの天然乾性油類；さらには脂肪族不飽和結合を含有する合成油類などがあげられる。これらの中では、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ベンジルフェノールまたはベンジルフェニルエーテルが、バイオマス樹脂組成物の融点を低くし、成形性を向上させる効果が大きい点で、好ましい。また、桐油、アマニ油、カシュー油などの天然乾性油類は、バイオマス樹脂の融点を低くし、成形性を向上させるとともに、バイオマス樹脂の耐水性、柔軟性、衝撃強さを向上させる効果が大きい点で、とくに好ましい。反応性物質は、1種類を使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

フェノール化バイオマス物質と反応性物質とを混合して、または反応させてバイオマス樹脂組成物を得る方法は、とくに限定されるものではないが、反応性物質の作用形態に応じて適宜選択すればよい。たとえばp-tert-ブチルフェノール、m-tert-ブチルフェノール、2-ベンジルフェノール、3-メトキシフェノールなどの置換フェノール類；ベンジルフェニルエーテル、ジフェニルエーテルなどのフェノール誘導体；フェノール類とホルムアルデヒド類との酸性またはアルカリ性条件下での反応で得られる融点が100℃以下の縮合物；1個または2個以

上のエポキシ基を有する融点が100℃以下の化合物などは、とくにバイオマス物質と反応しなくても一定の作用効果があるので、バイオマス物質のフェノール化反応の反応前、反応中または反応後に、反応性物質を反応系内に添加してもよいし、フェノール化反応後、フェノール化バイオマス物質と反応性物質とを混合させてもよい。通常、フェノール化バイオマス物質と反応性物質とは熔融混合することが好ましいため、熔融混合を簡便に行なうことができる点より、バイオマス物質のフェノール化反応の反応前、反応中または反応後に、反応性物質を反応系内に添加することが好ましい。また、得られる熔融混合物が低融点を有し、排出などの取り扱いが容易になる点からも、バイオマス物質のフェノール化反応の反応前、反応中または反応後に、反応性物質を反応系内に添加することが好ましい。さらに、添加する反応性物質の希釈作用により反応系の粘度が下がり、バイオマス物質のフェノール化反応がより容易に進行し、より均一な生成物を得ることができるとともに、反応性物質の希釈作用または反応系への関与により、フェノールとバイオマス物質との反応度が低減し、分子構造がよりリニアになることにより、フェノール化バイオマス物質の融点を一層低減させることができるなどの点で、反応前に反応性物質を添加することが、さらに好ましい。

さらに、反応性物質が乾性油の場合、乾性油はバイオマス成分と相溶性が低いので、バイオマス物質のフェノール化反応後の添加は、乾性油とバイオマスまたはフェノール化バイオマス成分との化学反応がなく、乾性油とフェノール化バイオマスとは相分離するので、耐水性、可撓性などの物性向上効果が得られにくい。乾性油により改質効果を得るためには、乾性油とバイオマスおよび／またはフェノール化バイオマスとを化学反応させる必要がある。したがって、乾性油を反応前または反応中に添加することが好ましい。また、乾性油とバイオマスおよび／またはフェノール化バイオマスとの反応は、酸性条件下、60～180℃で行なうことが好ましく、80～160℃がより好ましい。反応時間はとくに限定がなく、たとえば30～180分でよい。

木材などのバイオマスのフェノール化反応は、通常硫酸、フェノールスルホン酸などの強酸の存在下、100℃以上の温度下で行なうので、乾性油変性は直接同条件下でバイオマスのフェノール化と並行で行なうことができる。また、先に

乾性油とフェノールとを反応させてから、バイオマスを加えて引き続きフェノール化を行なってもよい。

反応性物質は、バイオマス物質のフェノール化反応系中において、反応性物質前駆体とフェノール類とを直接フェノール化反応させることにより生成させることもできる。反応性物質前駆体を、フェノール化バイオマス物質を製造する際、反応系内に添加すると、反応性物質前駆体と、反応系内に存在するフェノール類とが反応し、反応性物質が生成する。したがって、反応性物質前駆体を用いる場合には、反応性物質を添加しなくてもよいし、反応性物質前駆体と反応性物質とを併用することもできる。反応性物質前駆体は、反応性物質に比べて安価であり、また、添加量が少なくてもよいことから、反応性物質前駆体を添加することは、製造コストの点から好ましい。また、別途反応性物質を製造する工程を省略することができることから、作業の利便性の点でも好ましい。反応性物質前駆体としては、フェノール類と反応することができ、かつ生成する反応性物質の融点が100℃以下である物質を用いることができる。とくに限定されるものではないが、たとえばベンジルアルコール、2,4-ジメトキシベンジルアルコール、3,4-ジメトキシベンジルアルコール、3,5-ジメトキシベンジルアルコール、2,5-ジメトキシベンジルアルコール、m-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、p-メチルベンジルアルコール、m-ニトロベンジルアルコールなどのベンジルアルコールまたはその誘導体あげられる。これらの中では、安価で工業的に入手しやすいベンジルアルコールが、とくに好適である。たとえば、反応性物質前駆体としてベンジルアルコールを用いた場合、ベンジルアルコールは、バイオマス物質との反応性がフェノールより低いため、直接バイオマス物質と反応する量は少ないが、酸性触媒下で系内に存在するフェノールと速やかに反応し、反応性物質である2-ベンジルフェノール（融点54℃）、4-ベンジルフェノール（融点83℃）へ、およびベンジルフェニルエーテル（融点39℃）へと変換される。

反応性物質前駆体の添加の時期は、とくに限定されるものではなく、バイオマス物質のフェノール化反応の反応前、反応中または反応後のいずれに添加してもよい。反応性物質前駆体と反応系内のフェノールとを反応させることができれば、

効果を得ることができる。しかし、より一層の軟化点低減効果を得るためには、バイオマス物質のフェノール化反応の反応前に添加することが好ましい。反応前に添加することにより、反応性物質前駆体による溶媒増量効果および粘度低減効果が得られる。これにより、バイオマス物質の反応均一性が向上し、さらに、反応性物質前駆体の作用によりバイオマス物質とフェノールとの結合量が低減するため、より低い融点を有する良好なフェノール化生成物が得られる。

反応性物質の配合量は、バイオマス樹脂組成物全重量に対して3～50重量%の範囲であることが好ましく、5～40%の範囲であることがより好ましい。配合量が3%未満であると、反応性物質の量が少なく、十分な改質効果が得られない。反応性物質の配合量が50重量%をこえると、樹脂の反応性、物性が低下する傾向がある。

本発明においては、バイオマス樹脂組成物を調製したのち、反応系内に通常未反応の遊離フェノール類が存在する。多量の遊離フェノール存在下では、樹脂の成形性、物性が低下するので、遊離フェノールは除去することが好ましい。遊離フェノールの除去方法はとくに限定されるものではなく、水洗、溶剤抽出、水蒸気蒸留、減圧蒸留などの方法を用いて除去することができるが、減圧蒸留法が、作業性およびコストの面において好ましい。減圧蒸留は、通常温度120～200℃、圧力20～100mmHg ($2.6 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ MPa)の条件下で行なうことができる。減圧蒸留による精製後のバイオマス樹脂組成物中の遊離フェノール量は、とくに限定されるものではないが、5%以下にすることが好ましく、2%以下にすることがより好ましい。

本発明においては、バイオマス物質、反応性物質およびフェノールの反応の後、未反応の遊離フェノールを除去せず、反応系中にアルデヒドまたはアルデヒド誘導体を加えて、酸性またはアルカリ性条件下で引き続き反応させることもできる。バイオマス物質、反応性物質およびフェノール類の反応後、得られる反応生成物に対してアルデヒドまたはアルデヒド誘導体を加えることにより、さらにフェノール核を付加させたり、またはメチロール基を付与させたり（メチロール化）することができる。添加されるアルデヒドまたはアルデヒド誘導体としては、とくに限定されるものではなく、アルデヒドとしては、パラホルムアルデヒド、ホル

マリン、フルフラールなど、アルデヒド誘導体としては、ヘキサメチレンテトラミンなどを用いることができる。アルデヒドまたはアルデヒド誘導体は、酸性反応条件下では、反応系中のフェノール類の量に対し、モル比で1以下添加することが好ましい。モル比が1をこえると、反応物が急速に高分子化またはゲル化する傾向がある。また、アルカリ性条件下では、モル比で1.0～4.0添加することが好ましい。モル比が1.0未満では、メチロール基が不足して硬化反応性が不充分となる傾向がある。モル比が4.0をこえると、アルデヒドが反応物中に多量に残存する傾向がある。この方法でメチロール化されたバイオマス樹脂組成物は通常液状であり、接着剤、含浸用ワニスなどに用いることができる。アルデヒドまたはアルデヒド誘導体を添加して引き続き反応を行なう場合の反応温度は、とくに限定されるものではない。60～150℃の範囲が好ましいが、急激な発熱反応が起こり得る場合、反応温度を60～100℃に設定することがより好ましい。反応時間はとくに限定されず、通常0～180分間行なうことができる。

前記製造方法で得られる本発明のバイオマス樹脂組成物の融点は（メチロール化を施したものの以外）、反応性物質の種および／または配合量を調節することにより、60～120℃の範囲で制御することができる。本発明のバイオマス樹脂組成物は、流動性、成形性、および硬化後の樹脂の強度、耐熱性、耐溶剤性などの物性に優れている。さらに、反応性物質として乾性油を使用することにより、得られるバイオマス樹脂の耐水性、可撓性は同時に向上する。

本発明のバイオマス樹脂組成物は、硬化性バイオマス樹脂組成物またはバイオマス成形材料として使用することができる。

本発明のバイオマス樹脂組成物は、前記アルデヒド類を添加してアルカリ性条件下でメチロール化したものの以外は、熱可塑性であるが、硬化剤となる架橋剤（または架橋樹脂）を添加することにより、硬化性バイオマス樹脂組成物として使用することができる。硬化剤としては、ヘキサメチレンテトラミン、エポキシ樹脂、フェノールレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド酸および多価イソシアネートからなる群から選択される1種または2種以上を使用することができる。これらの中では、ヘキサメチレンテトラミンが、高速反応性、安価

および添加量が少なくてよいなどの点から好ましい。硬化剤の添加量は、硬化剤の種類により異なるが、それぞれの硬化系において常用量でよい。たとえば、ヘキサメチレンテトラミンを硬化剤として使用する場合、バイオマス樹脂組成物 100 重量部に対して、5～25 重量部添加することが好ましい。5 重量部未満の場合は硬化不完全となり、良好な物性が得られないおそれがあり、25 重量部をこえると、硬化反応中に多量のガスが発生し、硬化物中に欠陥が生じ、同様に良好な物性が得られないおそれがある。エポキシ樹脂または多価イソシアネートで架橋する場合、バイオマス樹脂組成物の水酸基 1 当量に対して、0.5～2.0 当量添加することが好ましい。水酸基 1 当量に対して、0.5 当量未満および 2.0 当量をこえる場合には、いずれも硬化が不完全となり、良好な硬化物性が得られないおそれがある。また、フェノールレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド酸を硬化剤として使用する場合、バイオマス樹脂組成物 100 重量部に対して、30～300 重量部添加することが好ましい。30 重量部未満および 300 重量部をこえる場合には、いずれも硬化が不完全となり、良好な硬化物性が得られないおそれがある。

硬化性バイオマス樹脂組成物には、さらに種々の硬化促進剤を添加することができる。硬化促進剤としては、とくに限定されるものではなく、それぞれの硬化系で通常使用されるものを、すべて使用することができる。たとえば、硬化性バイオマス樹脂組成物／ヘキサメチレンテトラミン系においては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの土類金属の酸化物または水酸化物、レゾルシノールなどのフェノール類とヘキサメチレンテトラミンとの付加物、四ホウ酸ナトリウム、ジカルボン酸や各種のアミン系化合物などを使用することができる。硬化性バイオマス樹脂組成物／エポキシ樹脂系においては、ジアザビシクロアルケンおよびその誘導体；トリエチレンジアミンなどの三級アミン類；2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；トリブチルホスフィンなどの有機ホスフィン類などを使用することができる。硬化温度は、とくに限定されるものではないが、多価ポリイソシアネートを使用する場合以外は、120～300℃の範囲が好ましい。また、多価イソシアネートの場合は、室温から120℃の範囲が好ましい。

本発明の硬化性バイオマス樹脂組成物は、加熱により優れた強度、耐熱性および耐溶剤性を有する３次元硬化物となるので、シェルモールド、砥石、耐火物、摩擦材など各種の有機・無機物のバインダー（結合剤）として、また、機械、自動車、電気・電子、通信機器部品用成形材料用樹脂などとして有用である。

本発明の硬化性バイオマス樹脂組成物は、各種工業において、用途に応じて従来用いられる基材・副資材のすべてに対する結合剤として使用することができる。基材・副資材に硬化性バイオマス樹脂組成物を配合させた硬化性バイオマス樹脂組成物配合物は、成形後、成形体として各種工業に用いられる。

基材・副資材としては、たとえば、シェルモールド用としてはケイ砂などの鑄物砂；研磨材用としては各種の砥粒、充填材、布など；摩擦材用としてはロックウール、ケブラー繊維、ガラス繊維、無機フィラーなど；耐火物としては電融アルミナ、電融マグネシアなどの電融品、焼成マグネシアなどの焼成品、各種の金属酸化物、炭化物、黒鉛など；建材・内装材など各種の成形体としてはロックウール、ガラス繊維、無機質フィラー、無機質軽量骨材、木材チップ、パルプ、有機繊維などがあげられる。硬化性バイオマス樹脂組成物配合物には、必要に応じて、硬化促進剤、離型剤、着色剤などを添加してもよい。このように結合剤として用いる場合、硬化性バイオマス樹脂組成物は、基材・副資材１００重量部に対して、通常１～３０重量部、好ましくは２～２０重量部配合される。

基材・副資材と硬化性バイオマス樹脂組成物の混合順序および混合方法は、とくに限定されるものではなく、各用途の従来公知の方法を使用することができる。たとえば、室温でミキサーにより混合する方法や加熱混合する方法、バイオマス樹脂組成物を溶媒に溶解させた溶液を基材・副資材にコーティング、吹き付けまたは塗布する方法、基材・副資材を前記溶液に含浸させる方法などがあげられる。

前記硬化性バイオマス樹脂組成物配合物の成形方法は、とくに限定されるものではなく、従来公知の方法をすべて使用することができる。たとえば、熱圧成形、焼成成形、加熱成形などがあげられる。成形温度は用途によって異なるが、通常１２０～３００℃である。耐火物を製造する場合には、１２００℃で炭化することができる。

本発明の硬化性バイオマス樹脂組成物を熱硬化性樹脂成形材料用とする場合に

は、前記バイオマス樹脂組成物、前記硬化剤以外に、必要に応じて、硬化促進剤、無機フィラーまたは有機フィラーを含有させてもよい。フィラーを加えることにより、得られる成形体の強度、寸法安定性などをさらに向上させることができる。フィラーとしては、プラスチック材料に充填材または補強材として使用することのできる種々の有機フィラーまたは無機フィラーを用いることができる。たとえば、木粉、セルロース、木材パルプ、ガラス繊維、炭素繊維、ホスファー繊維、ホウ素繊維などの補強性繊維；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和金属酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩；ホウ酸マグネシウムなどの金属ホウ酸塩；シリカ、カーボンブラック、雲母、熔融シリカなどの無機充填材などをあげることができる。フィラーの配合量は、とくに限定されないが、たとえば、バイオマス樹脂組成物に硬化剤を加えた樹脂成分（硬化性樹脂組成物）100重量部に対して、通常20～2000重量部、好ましくは30～1000重量部、より好ましくは50～500重量部である。また、熱硬化性バイオマス樹脂成形材料には、必要に応じて、さらに、添加剤を含有させることができる。添加剤としては、たとえば、シリコーン、ワックス類などの内部離型剤、カップリング剤、難燃剤、光安定剤、酸化防止剤、顔料、増量剤などをあげることができる。

本発明の熱硬化性バイオマス樹脂成形材料は、バイオマス樹脂組成物、硬化剤、必要に応じて硬化促進剤、フィラー、各種添加剤を混合して調製され、成形体の製造に適用される。本発明では、バイオマス樹脂組成物と硬化剤などの任意成分との混合順序は、とくに制限されないが、たとえば、バイオマス樹脂組成物と硬化剤とをよく混合したのち、必要に応じて、フィラーおよびその他の添加剤などを加えて混合し、粉状または顆粒状の成形材料（コンパウンド）とすることができる。

たとえば、具体的には、コンパウンドは、次のような手順にて調製することができる。まず、バイオマス樹脂組成物およびヘキサメチレンテトラミンをミキサーなどを用いて室温で粉碎混合したのち、混合物に硬化促進剤、離型剤などの添加剤を添加して混合し、さらに、充填材を添加して混合する。そののち、混合物を80～100℃に調整された熱ロール機または二軸混練機などで加熱混練し、

室温に戻して粉碎し、コンパウンドとすることができる。なお、フィラーおよびその他の添加剤などの添加は、バイオマス樹脂組成物と硬化剤との混合後ではなく、任意の時期に行なうこともできる。また、加熱混練をせず、室温で混合のみする方法、またはメタノールなどの溶媒を使用して、ミキサーなどを用いて各成分を湿式混合し、混合後に乾燥するといった方法を使用してもよい。

本発明の熱硬化性バイオマス樹脂成形材料は、従来公知のさまざまな樹脂成形手段によって成形体とすることができる。このような樹脂成形手段としては、たとえば、圧縮成形、射出成形、押出成形、トランスファー成形および注型成形などをあげることができる。さらに具体的には、本発明のバイオマス樹脂成形材料を用い、トランスファー成形によって成形体を製造する場合には、成形温度 $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、射出圧 $5 \sim 300 \text{ kgf/cm}^2$ ($0.49 \sim 29.4 \text{ MPa}$)、好ましくは $20 \sim 300 \text{ kgf/cm}^2$ ($1.96 \sim 29.4 \text{ MPa}$)、型締圧 $50 \sim 250 \text{ kgf/cm}^2$ ($4.9 \sim 24.5 \text{ MPa}$) および成形時間 $1 \sim 10$ 分の成形条件で成形体を製造することができる。

本発明の熱硬化性バイオマス樹脂成形材料から得られる成形体は、機械、自動車、電気・電子、通信機器などの部品、各種の有機・無機ボードなどの建材、合成漆器などの雑貨などに用いられる。

以下に本発明を詳しく説明するために実施例を示すが、これらをもって本発明を限定するものではない。

実施例 1

攪拌器、温度計、還流コンデンサーおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず 100 重量部の乾燥米マツ木粉を仕込み、ついで 1 重量%の硫酸を含有するフェノール 300 重量部を添加し、さらに 20 重量部のベンジルアルコールを添加した。添加終了後、攪拌を続けながら $145 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で還流下 2 時間反応させた。つぎに酸化マグネシウムで中和し、減圧にして最高 160°C の温度で未反応フェノールを溜去したところ、遊離フェノール 0.2% 、軟化点 94.6°C の木粉樹脂組成物 220 重量部が得られた。未液化木粉残渣量は 1.2% であった。

実施例 2

乾燥米マツ木粉 100 重量部に対して、1 重量%の硫酸を含有するフェノールの添加量を 250 重量部、ベンジルアルコールの添加量を 25 重量部にした以外は、実施例 1 と同様の条件で、木粉樹脂組成物 215 重量部を得た。木粉樹脂組成物の分析結果を表 2 に示す。

実施例 3

バイオマス物質として木粉の代わりに乾燥事務用古紙（シュレッターで粉碎したもの）100 重量部を使用し、2 重量%の硫酸を含有するフェノール 300 重量部、ベンジルアルコール 20 重量部を添加したのち、実施例 1 と同様の条件で、古紙樹脂組成物 240 重量部を得た。古紙樹脂組成物の分析結果を表 2 に示す。

実施例 4

乾燥米マツ木粉のフェノール化に反応性物質前駆体であるベンジルアルコールを添加しない以外は実施例 1 と同様の条件で、145～150℃で還流下、2 時間木粉をフェノール化反応させたのち、ベンジルアルコール 20 重量部を添加して、同温度でさらに 20 分反応させた。次に、酸化マグネシウムで中和したのち、減圧にして最高 160℃の温度まで未反応フェノールを溜去したところ、木質樹脂組成物 265 重量部が得られた。木粉樹脂組成物の分析結果を表 2 に示す。実施例 5

攪拌器、温度計、還流コンデンサーおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず 100 重量部の乾燥米マツ木粉を仕込み、ついで 1 重量%の硫酸を含有するフェノール 300 重量部を添加し、さらに p-tert-ブチルフェノール 35 重量部を添加した。添加終了後、攪拌を続けながら 145～150℃で還流下 2 時間反応させた。つぎに酸化マグネシウムで中和したのち、減圧にして最高 160℃の温度で未反応フェノールを溜去したところ、木粉樹脂組成物 235 重量部が得られた。木粉樹脂組成物の分析結果を表 2 に示す。

実施例 6

攪拌器、温度計、還流コンデンサーおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず 100 重量部の乾燥米マツ木粉を仕込み、ついで 1 重量%の硫酸を含有するフェノール 300 重量部を添加した。添加終了後、攪拌を続けながら 145～150℃で還流下 2 時間反応させた。つぎに酸化マグネシウムで中和したのち、

p-ノニルフェノール35重量部を添加し、充分攪拌して溶解させた。減圧にして最高160℃の温度で未反応フェノールを溜去したところ、木粉樹脂組成物260重量部が得られた。木粉樹脂組成物の分析結果を表2に示す。

実施例7

攪拌器、温度計、還流コンデンサーおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず100重量部の乾燥米マツ木粉を仕込み、ついで1重量%の硫酸を含有するフェノール300重量部を添加した。添加終了後、攪拌を続けながら145～150℃で還流下1時間反応させたのち、桐油（ナカライテスク㈱提供）100重量部を添加して、同温度でさらに60分反応させた。次に、酸化マグネシウムで中和したのち、減圧にして最高160℃の温度まで未反応フェノールを溜去したところ、木質樹脂組成物336重量部が得られた。木粉樹脂組成物の分析結果を表2に示す。

実施例8

桐油の添加量を50重量部に変えた以外は、実施例7と同様の条件とし、桐油変性木質樹脂組成物284重量部を得た。木粉樹脂組成物の分析結果を表2に示す。

実施例9～11

桐油の代わりにそれぞれアマニ油（ナカライテスク㈱提供）、カシュー油（共和油業㈱提供）、ダイズ油（ナカライテスク㈱提供）を用いた以外は、実施例8と同様の条件でアマニ油変性木質樹脂、カシュー油変性木質樹脂、およびダイズ油変性木質樹脂を調製した。それぞれの木粉樹脂組成物の分析結果を表2に示す。

実施例12

攪拌器、温度計、還流コンデンサーおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず100重量部の乾燥米マツ木粉を仕込み、ついで1重量%の硫酸を含有するフェノール300重量部を添加し、さらに20重量部のベンジルアルコールを添加した。添加終了後、攪拌を続けながら145～150℃で還流下1時間反応させたのち、桐油100重量部を添加して、同温度でさらに60分反応させた。次に、酸化マグネシウムで中和したのち、減圧にして最高160℃の温度まで未反応フェノールを溜去したところ、木質樹脂組成物331重量部が得られた。得られた木粉樹脂組成物の分析結果を表2に示す。

実施例 1 3

攪拌器、温度計、還流コンデンサーおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず100重量部の乾燥米マツ木粉を仕込み、ついで1重量%の硫酸を含有するフェノール300重量部を添加し、さらに20重量部のベンジルアルコールを添加した。添加終了後、攪拌を続けながら145～150℃で還流下2時間反応させた。そののち、反応物の温度を90℃に下げ、反応物を少量サンプリングしてHPLCで測定したところ、未反応フェノールが172重量部存在していた。還流しながらホルマリン89重量部（フェノールに対して0.6モル）を20分にわたって滴下した。そののち、90℃でさらに30分反応させたのち、酸化マグネシウムで中和し、減圧にして最高160℃の温度で未反応フェノールを溜去したところ、木粉樹脂組成物300重量部が得られた。得られた木粉樹脂組成物の分析結果を表2に示す。

実施例 1 4

攪拌器、温度計、還流コンデンサーおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず100重量部の乾燥米マツ木粉を仕込み、ついで1重量%の硫酸を含有するフェノール200重量部を添加し、さらに100重量部の桐油を添加した。添加終了後、攪拌を続けながら145～150℃で還流下2時間反応させた。そののち、反応物の温度を60℃に下げ、反応物を少量サンプリングしてHPLCで測定したところ、未反応フェノールが89重量部存在していた。上記反応物に50%の水酸化ナトリウム9.4重量部、水100部を添加し、60℃で還流しながら35%ホルマリン162重量部（遊離フェノールに対して2.0モル）を20分かけて滴下した。そののち、60℃でさらに180分反応させ、レゾールタイプの木材樹脂溶液670重量部を得た。得られた樹脂の不揮発分は63%、25℃での粘度は1900CP、150℃でのゲルタイムは82秒であった。室温下で1カ月保存しても安定していた。

比較例 1

攪拌器、温度計、還流コンデンサーおよび仕込口を備えたセパラブルフラスコに、まず100重量部の乾燥米マツ木粉を仕込み、ついで1重量%の硫酸を含有するフェノール300重量部を添加した。添加終了後、攪拌を続けながら145

～150℃で還流下2時間反応させた。つぎに酸化マグネシウムで中和し、減圧にして最高160℃の温度で未反応フェノールを溜去したところ、遊離フェノール3.2%、軟化点126.3℃の木粉樹脂組成物230重量部が得られた。未液化木粉残渣量は1.3%であった。

比較例2

バイオマス物質として木粉の代わりに乾燥事務用古紙（シュレッターで粉碎したもの）100重量部を使用し、2重量%の硫酸を含有するフェノール300重量部を添加したのち、比較例1と同様の条件で、遊離フェノール2.1%、軟化点132.4℃の古紙樹脂組成物220重量部を得た。未液化残渣量は7.1%であった（古紙中の充填材成分も含む）。

実施例15～27

実施例1～13で得られたバイオマス樹脂100重量部に対してヘキサメチレンテトラミン15重量部を添加し、振動式ボールミル（中央化工機（株）製、MB-3）を用いて室温で10分間粉碎混合し、硬化性バイオマス樹脂組成物を得た。得られた硬化性バイオマス樹脂組成物の流動性（流れ）をJISK6910-1999に基づき測定した結果を表2に示す。また、得られた混合物100重量部に対して、さらに硬化促進剤として水酸化カルシウム4重量部、滑剤としてステアリン酸亜鉛2重量部を添加混合したのち、充填材として木粉（セルロシンNo. 100、（株）カジノ製）100重量部を添加混合した。得られた混合物をL/D=24の2軸混練機（東芝機械（株）製）を用いて100℃、60rpmで混練したのち、室温まで冷却し、パワーミルで粉碎して成形用コンパウンド（成形材料）を得た。得られた成形材料の成形性（円板式流れ）を、JISK6911-1995に基づいて測定した結果を表3に示す。また、得られたコンパウンドを、圧縮成形用金型およびホットプレスを用いて、JISK6911-1995規格に準じた曲げ試験用成形体（試験片、4mm×10mm×100mm）を、175℃、300kgf/cm²（29.4MPa）で5分間加熱加圧成形することにより調製した。試験片の曲げ強度および曲げ弾性率、曲げ破断ひずみ、24時間浸漬吸水率をJISK6911-1995に基づいて測定した結果、ならびに下記の評価基準により成形体の外観を評価した結果を表3に示す。

成形体の外観評価

○：表面が均一であり、かつ光沢がある。

△：表面に色の斑、または光沢のない部分がある。

×：全体に光沢がない、または亀裂がある。

比較例 3～4

実施例 1～13 で得られたバイオマス樹脂の代わりに、比較例 1 および 2 で得られたバイオマス樹脂組成物を用いた以外は、実施例 15～27 と同様にして、硬化性バイオマス樹脂混合物、コンパウンドおよび成形体を得た。得られた硬化性バイオマス樹脂組成物の流動性を測定した結果を表 2 に、コンパウンドの成形性、成形体の外観、成形体の曲げ強度および曲げ弾性率を評価した結果を表 3 に示す。

表 2

		実施例														比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	
バイオマス	木粉(重量部)	100	100		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	古紙(重量部)			100												100	
フェノール(重量部)		297	247.5	294	297	297	297	297	297	297	297	297	297	297	297	294	
硫酸(重量部)		3	2.5	6	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	6	
ホルマリン(重量部)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	89	0	0	
添加した 反応性物質 または 反応性物質 前駆体	名称	ベンジ ルアル コール	ベンジ ルアル コール	ベンジ ルアル コール	ベンジ ルアル コール	p-tert- ブチル フェノ ール	p-ニ ルフェ ノール	桐油	桐油	アマニ 油	カシュー 油	ダイズ 油	ベンジルアル コール+桐油	ベンジ ルアル コール	-	-	
	添加時期	フェノ ール化 前	フェノ ール化 前	フェノ ール化 前	フェノ ール化 後	フェノ ール化 前	フェノ ール化 後	フェノ ール化 途中	フェノ ール化 途中	フェノ ール化 途中	フェノ ール化 途中	フェノ ール化 途中	フェノール化 前(ベンジルア ルコール)と 途中(桐油)	フェノ ール化 前	-	-	
	添加量(重量部)	20	25	20	20	35	35	100	50	50	50	50	50	20+100	20	-	-
		融点(℃)	-15.3	-15.3	-15.3	90	2	-	-	-	-	-	-	-15.3	-	-	
		収量(重量部)	220	215	240	265	235	260	336	284	285	283	331	300	230	220	
バイオマ ス樹脂組 成物	樹脂組成 物中の反 応性物質	名称	ベンジ ルフェ ノール など 2核体 ¹⁾	ベンジ ルフェ ノール など 2核体 ¹⁾	ベンジ ルフェ ノール など 2核体 ¹⁾	p-tert- ブチル フェノ ール	p-ニ ルフェ ノール	桐油/ 木材成 分/フェ ノール 反応物	桐油/ 木材成 分/フェ ノール 反応物	アマニ 油/木 材成分 /フェ ノール 反応物	カシュー 油/木 材成分 /フェノ ール反 応物	ダイズ 油/木 材成分 /フェノ ール反 応物	ベンジルフェノ ールなど2核 体+桐油/木 材成分/フェ ノール反応物	ベンジ ルフェ ノール など 2核体 ¹⁾	-	-	
		理論存在量 (重量部) ²⁾	16.7	21.4	15.3	14	14.9	13.5	100	50	50	50	50	116.7	12.2	-	-
	遊離フェノール(%)	融点(℃) ²⁾	40~50	40~50	40~50	40~50	90	2	-	-	-	-	-	-	40~50	-	-
		残渣分(%)	0.2	0.1	0.5	1.2	0.6	0.5	0.8	0.9	1.1	1	0.8	0.5	0.1	3.2	2.1
	軟化点(℃)	1.2	6.3	8.5	1.1	3.2	1.2	1.2	1.7	1.8	1.5	1.7	1.6	1.5	1	1.3	7.1
	流れ(125℃、mm)	94.6	85	99	104.8	102	104.2	96.6	98.2	94.5	99.8	98	98	83	94	126.3	132.4
		43	55	32	27	30	28	45	42	46	33	40	55	42	0	0	

- 1) 2-ベンジルフェノール、4-ベンジルフェノールおよびベンジルフェニルエーテルの混合物
 2) 2-ベンジルフェノール、4-ベンジルフェノールおよびベンジルフェニルエーテルの混合物の融点

表 3

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例3	比較例4
使用したバイオマス 樹脂組成物	実施例1 で調製	実施例2 で調製	実施例3 で調製	実施例4 で調製	実施例5 で調製	実施例6 で調製	実施例7 で調製	実施例8 で調製	実施例9 で調製	実施例10 で調製	実施例11 で調製	実施例12 で調製	実施例13 で調製	比較例1 で調製	比較例2 で調製
バイオマス樹脂 組成物 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ヘキサメチレン テトラミン (重量部)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
水酸化カルシウム (重量部)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ステアリン酸亜鉛 (重量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
木粉 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
円板流れ (mm)	88	96	83	82	84	85	92	88	89	84	82	95	89	52	47
成形体外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
曲げ強度 (MPa)	96.3	93.5	97.2	92.8	95.5	94.6	97.4	93.4	88.9	93.1	92.7	96.6	98.4	73.5	69.7
曲げ弾性率 (MPa)	7220	7328	7430	7260	7180	7200	6268	6650	6874	6852	6768	6732	7428	7862	7438
破断ひずみ (%)	1.18	1.29	1.16	1.22	1.3	1.31	1.86	1.52	1.45	1.46	1.46	1.83	1.21	1.08	1.1
24時間吸水率 (%)	1.10	1.07	1.12	1.18	1.02	1.00	0.47	0.52	0.50	0.43	0.54	0.48	0.72	1.42	1.55

実施例 28～29

実施例 15 で得られた硬化性樹脂組成物をバインダーとし、表 4 に示した配合比で各成分をミキサーにより混合したのち、10 MPa の圧力下、180℃で15 分間熱圧成形し、厚み 15 mm の成形体を作成した。成形体を 20 mm×100 mm のサイズで切り出し、3 点曲げ強度試験方法により曲げ強度を測定した（支点距離 80 mm）。測定結果を表 4 に示す。

表 4

		実施例 15	実施例 16
使用した硬化性バイオマス樹脂組成物		実施例 8 で調製	実施例 8 で調製
硬化性バイオマス樹脂組成物（重量部）		15	10
ロックウール（重量部）		20	0
炭酸カルシウム（重量部）		65	30
シリカ（重量部）		0	30
パーライト（重量部）		0	10
パルプ（重量部）		0	20
成形体 曲げ特性	曲げ強度（MPa）	61.6	15.9
	曲げ弾性率（MPa）	24832	1951

表 2 より、反応性物質前駆体であるベンジルアルコールを添加した実施例 1～3 では、得られる樹脂組成物の軟化点が 100℃以下であった。とくにベンジルアルコールの添加量を 25 重量部とした実施例 2 では、軟化点が 85℃の樹脂組成物が得られた。実施例 1～3 で得られた樹脂組成物の流れについての測定結果は、それぞれ 125℃で 43 mm、55 mm および 32 mm であった。

実施例 4 では、ベンジルアルコールをフェノール化終了後に添加した。樹脂組成物の軟化点は 104.8℃であり、バイオマス物質のフェノール化反応初期に添加する実施例 1 で得られた樹脂組成物の軟化点より 10℃高かった。

実施例 5 および 6 は、反応性物質としてアルキルフェノールを添加した系であ

る。実施例 5 では、反応性物質をフェノール化反応前に添加したが、実施例 6 では、フェノール化反応後に添加した。軟化点低減効果は実施例 1 ～ 3 のベンジルアルコールを添加した系より多少低いものの実用的な結果が得られた。

実施例 7 および 8 は、反応性物質として桐油を添加した系である。実施例 7 では、木粉と同量の桐油を添加したが、実施例 8 では、木粉の 50 重量%の桐油を添加した。両方とも軟化点は 100℃以下であり、流動性が良好であった。

実施例 9 ～ 11 では、反応性物質として桐油の代わりにそれぞれアマニ油、カシュー油、ダイズ油を用いたが、いずれにおいても軟化点は 100℃以下であり、流動性が良好であった。

実施例 12 はベンジルアルコールと桐油の併用の例であるが、併用により樹脂組成物の軟化点は 83℃と低くなり、流動性も優れていた。

実施例 13 では、ベンジルアルコール存在下でのフェノール化反応後、引き続きホルマリンを添加して未反応フェノールの一部をバイオマス樹脂組成物中に取り込ませた。この結果、樹脂組成物収量が実施例 1 に比べて 80 重量部増加し、かつ軟化点、流動性は実施例 1 とほとんど変わらなかった。

実施例 14 は液状レゾール樹脂の調製の例であるが、得られたレゾールは良好な安定性、反応性および粘度特性を有した。

一方、比較例 1 および 2 において、反応性物質の添加なしで従来の方法で得られるバイオマス樹脂組成物は、軟化点がそれぞれ 126.3℃および 132.4℃と高く、流動性が 0 であった。

表 3 より、実施例 1 ～ 13 で得られる樹脂組成物からなるバイオマス成形コンパウンドおよびコンパウンドからなる成形体は、比較例 1 および 2 で得られる樹脂組成物からなるバイオマス成形コンパウンドおよびその成形体に比べて、成形性がよく、かつ成形体の外観および強度特性、耐水性が優れていることがわかった。特に乾性油変性樹脂を用いた実施例 21 ～ 26 では、他の添加剤の使用より成形物の弾性率がさらに低減され、曲げ破断ひずみは大きく向上した。吸水率は比較例の 1/3 程度、実施例 15 ～ 20 よりも 50%低かった。すなわち、乾性油を使用することにより、樹脂成形物の耐水性、可撓性が著しく向上した。

一方、比較例 3 および 4 の成形体は成形性がわるく、強度物性が低いだけでは

なく、成形体の角部などの表面が無光沢であった。

また、表 4 より、本発明のバイオマス樹脂組成物が結合剤として優れた性能を有することがわかった。

産業上の利用可能性

本発明のバイオマス樹脂組成物は、融点が低く、流動性、成形加工性が良好であり、かつ得られる成形材料または成形体の強度物性、可撓性、耐水性など様々な物性に優れ、硬化性樹脂および熱硬化性樹脂成形材料として使用することができる。また、本発明の製造方法によれば、バイオマス樹脂組成物を簡便に製造することができる。

請求の範囲

1. フェノール化バイオマス物質および融点が100℃以下の反応性物質からなるバイオマス樹脂組成物。
2. バイオマス物質と、フェノールと、融点が100℃以下の反応性物質とを、酸触媒の存在下で反応させることにより得られる生成物を含む請求項1記載のバイオマス樹脂組成物。
3. 反応性物質が、フェノール類、フェノール誘導体およびフェノール類とアルデヒドとの縮合物からなる群から選択される1種以上の化合物である請求項1記載のバイオマス樹脂組成物。
4. 反応性物質が、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ベンジルフェノールまたはベンジルフェニルエーテルである請求項3記載のバイオマス樹脂組成物。
5. 反応性物質が、不飽和結合を有する脂肪族鎖を含有するオイルである請求項1記載のバイオマス樹脂組成物。
6. 反応性物質が、乾性油である請求項1記載のバイオマス樹脂組成物。
7. 乾性油が、桐油、アマニ油、カシュー油からなる群から選択される1種以上の物質である請求項6記載のバイオマス樹脂組成物
8. 反応性物質の配合量が、バイオマス樹脂組成物全体に対して3～50重量%である請求項1記載のバイオマス樹脂組成物。
9. バイオマス物質が、リグノセルロース物質である請求項1記載のバイオマス樹脂組成物。
10. 酸触媒の存在下、バイオマス物質を、フェノール類でフェノール化させることによりフェノール化バイオマス物質を製造する工程において、反応性物質または反応性物質前駆体を反応系内に添加する請求項1記載のバイオマス樹脂組成物の製造方法。
11. 反応性物質前駆体が、ベンジルアルコールである請求項10記載のバイオマス樹脂組成物の製造方法。
12. 反応性物質の配合量が、バイオマス樹脂組成物全体に対して3～50重

量％である請求項 10 記載のバイオマス樹脂組成物の製造方法。

13. 酸触媒の存在下、バイオマス物質、反応性物質およびフェノール類を反応させたのちに、アルデヒドまたはアルデヒド誘導体と反応させる請求項 10 記載のバイオマス樹脂組成物の製造方法。

14. ヘキサメチレンテトラミン、エポキシ樹脂、フェノールレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド酸および多価イソシアネートからなる群から選択される 1 種以上の物質、ならびに請求項 1 記載のバイオマス樹脂組成物からなる硬化性バイオマス樹脂組成物。

15. 請求項 14 記載の硬化性バイオマス樹脂組成物からなる結合剤。

16. 請求項 14 記載の硬化性バイオマス樹脂組成物からなる熱硬化性バイオマス樹脂成形材料。

17. 請求項 15 記載の結合剤または請求項 16 記載の熱硬化性バイオマス樹脂成形材料からなる成形体。

要 約 書

本発明は、フェノール化バイオマス物質、および融点が100℃以下のフェノール以外の反応性物質を含有するバイオマス樹脂組成物に関する。該バイオマス組成物は、酸触媒の存在下、バイオマス物質とフェノール類とをフェノール化反応させることによりフェノール化バイオマス物質を製造する工程において、フェノール誘導体または乾性油などの反応性物質を反応系内に添加して製造される。本発明は、融点を自由に制御することができ、流動性、加工性、耐水性および耐衝撃性などの物性に優れ、さらに製造方法が簡便なバイオマス樹脂組成物およびその製造方法を提供するものである。